

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10259220 A**

(43) Date of publication of application: **29 . 09 . 98**

(51) Int. Cl

C08F291/02

(21) Application number: **09066493**

(22) Date of filing: **19 . 03 . 97**

(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**

(72) Inventor: **FUJII HIDEYUKI
YANAGII SUMI
II YASUAKI**

**(54) PRODUCTION OF GRAFT COPOLYMER AND
THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a graft copolymer capable of providing a composition excellent in stability of a polymer latex, low in water content after coagulation, showing excellent heat stability and pigment colorability when mixed with a thermoplastic resin.

SOLUTION: A vinyl compound is grafted onto a complex rubber comprising a polyorganosiloxane and an alkyl (meth)acrylate rubber by an emulsion polymerization method by adding both a sulfonic acid salt or a sulfate emulsifying agent and a carboxylic acid salt emulsifying agent, and a product is recovered by salting-out using an aqueous solution of calcium salt to produce the objective graft copolymer.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-259220

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51) Int.Cl.⁹
C 0 8 F 291/02

識別記号

F I
C 0 8 F 291/02

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-66493

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月19日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 藤井 秀幸

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所樹脂開発センター内

(72) 発明者 楊井 寿美

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所樹脂開発センター内

(72) 発明者 井伊 康明

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所樹脂開発センター内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 グラフト共重合体の製造方法および熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 重合ラテックスの安定性に優れ、凝固後の水分率が低く、かつ熱可塑性樹脂と混合したときに熱安定性および顔料着色性に優れた組成物を与えるグラフト共重合体の製造法の提供。

【解決手段】 スルホン酸塩もしくは硫酸塩乳化剤、およびカルボン酸塩乳化剤を併用添加しての乳化重合法により、ポリオルガノシロキサンおよびアルキル(メタ)アクリレートゴムからなる複合ゴムにビニル化合物をグラフト重合し、カルシウム塩水溶液を用いて塩析回収してグラフト共重合体を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリオルガノシロキサンおよび

(b) アルキル (メタ) アクリレートゴムとからなる複合ゴムに、(c) 芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれた少なくとも一種の単量体をグラフト重合したグラフト共重合体ラテックスを製造し、次いでこれを塩析回収するグラフト共重合体 (A) の製造方法において、複合ゴムの製造開始の後グラフト共重合体ラテックスを塩析回収する前までの間に、スルホン酸塩もしくは硫酸塩乳化剤 (1) およびカルボン酸塩乳化剤

(2) を添加すること、および塩析にカルシウム塩水溶液を用いることを特徴とするグラフト共重合体の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法で得られるグラフト共重合体 (A) および熱可塑性樹脂 (B) よりなる熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、製造時における重合ラテックスの安定性および生産性に優れたグラフト共重合体の製造方法およびこれにより得られたグラフト共重合体を含む耐衝撃性、熱安定性、耐候性および顔料着色性に優れた耐衝撃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂材料の耐衝撃性を向上させることは、材料の用途の拡大だけでなく成形品の薄肉化や大型化への対応を可能にするなど、工業的な有用性は非常に大きく、これまで様々な提案がなされてきた。特にTgや弾性率の低いゴム成分を樹脂マトリックス中に分散させた樹脂材料は、その優れた耐衝撃性を特長として工業化に至っている。

【0003】このようなゴム成分を分散させた樹脂材料の耐衝撃性をより向上させるために、ゴム成分としてよりTgや弾性率の低いポリオルガノシロキサンを利用する方法が特開昭60-252613号公報に提案されている。しかし、この方法ではポリオルガノシロキサンに由来する艶消し状の成形外観不良が発生し、またグラフトゴムの粒子径を小さくして成形外観を改良すると耐衝撃性が低下してしまうため、高い耐衝撃性と良好な成形外観を両立させることは困難であった。

【0004】特公平8-30102号公報には、樹脂成形物の表面外観を改良するためにポリオルガノシロキサンゴムとアルキル (メタ) アクリレートゴムからなる複合ゴムにビニル単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体が提案され、特開昭64-79257号公報にはこのグラフト共重合体を含むポリカーボネート樹脂系樹脂組成物が提案されている。また、特開平5-279434号公報には、耐衝撃性樹脂の顔料着色性を改良する方法として、ポリオルガノシロキサンとアルキル (メ

タ) アクリレートゴムからなる複合ゴムにビニル単量体をグラフト重合させた数平均粒子径0.01~0.07μmで0.10μmより大きい粒子が20体積%以下のグラフト共重合体を用いることが提案され、特開平6-157889号公報にはこのグラフト共重合体を含むポリカーボネート樹脂系樹脂組成物が提案されている。

【0005】従来、これらポリオルガノシロキサンとアルキル (メタ) アクリレートゴムとからなる複合ゴムを含むグラフト共重合体は、いずれも乳化重合法により製造されている。一般に乳化重合法において、重合したラテックスのせん断力に対する安定性は、安定した重合体の製造のための重要な因子の一つであり、これが劣ると、重合中の攪拌によるせん断力あるいはラテックスを移送するためのポンプによって与えられるせん断力等により、ラテックスが崩壊し、重合体成分が析出固化してしまうため好ましくない。

【0006】重合ラテックスのせん断に対する安定性を向上させる方法としては、重合時の固形分を低下させる方法、あるいは乳化剤を追加添加する方法等があるが、経済性および操作性の観点からは乳化剤を追加添加する方法が好ましい。しかし、追加添加する乳化剤の添加量に応じて重合ラテックスの安定性は向上するが、添加量を多くすると、重合体を凝固回収する際に必要となる凝固剤の使用量が増え、経済的に不利となるばかりでなく、凝固回収した重合体中に残存する凝固剤成分が増大し、重合体を含む樹脂組成物の物性、成形性等が低下する。

【0007】また、重合ラテックスより重合体を凝固回収する際、脱水処理した後の乾燥前の重合体中の水分率を低下させることが重要であり、水分率が高いと、重合体を乾燥させるために多くのエネルギーを要し、また処理時間の延長あるいは装置の大型化を招くために工業的に不利となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】特公平8-30102号公報のグラフト共重合体の製造方法では、重合ラテックスのせん断力に対する安定性および凝固回収後の水分率についての記載はなく、この方法で得られたグラフト共重合体を用いた特開昭64-79257号公報の樹脂組成物は、耐衝撃性には優れるものの、成形加工時の成形機内滞留安定性や高温成形時の成形外観といった熱安定性に問題があり、また、顔料着色性にも問題があった。

【0009】一方、特開平5-279434号公報のグラフト共重合体の製造方法では、重合ラテックスのせん断力に対する安定性および凝固回収後の水分率に関する記載はなく、この方法で得られたグラフト共重合体を用いた特開平6-157889号公報記載の樹脂組成物は、耐衝撃性および顔料着色性には優れるものの、成形加工時の成形機内滞留安定性や高温成形時の成形外観と

いつた熱安定性に問題があった。

【0010】また、特開平8-41149号公報には、特定の構造・組成のポリジメチルシロキサンとアルキル（メタ）アクリレートゴムからなる複合ゴムを含むグラフト共重合体が開示されているが、重合ラテックスのせん断力に対する安定性および凝固後の水分率に関する記載はない。また、このグラフト共重合体はアクリロニトリル-スチレン共重合体と混合した時の耐衝撃性および顔料着色性には優れるものの、ポリカーボネート樹脂等の熱安定性に劣る樹脂と混合した材料を熱成形する場合に材料全体の熱安定性を低下させ、成形温度条件幅の縮小あるいは成形機内滞留安定性不足を招きやすいという問題があった。

【0011】すなわち、従来はポリオルガノシロキサンとアルキル（メタ）アクリレートゴムからなる複合ゴムを含むグラフト共重合体の製造方法において、重合ラテックスの安定性に優れ、凝固後の水分率の低下を実現し、さらに熱可塑性樹脂と混合した樹脂組成物の熱安定性および顔料着色性を向上させる技術は見い出されておらず、これらを同時に満足する技術の開発が強く望まれていた。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリオルガノシロキサンとアルキル（メタ）アクリレートゴムからなる複合ゴムにビニル単量体がグラフト重合したグラフト共重合体を乳化重合法により製造する際に用いる乳化剤の種類および重合ラテックスを凝固回収する際に用いる凝固剤の種類と、重合ラテックスのせん断力に対する安定性、凝固後の水分率および得られたグラフト共重合体を含有する樹脂組成物の物性、熱安定性について鋭意検討した結果、驚くべきことに特定の二種の乳化剤を併用した乳化重合法により製造した重合ラテックスを特定の凝固剤を用いて凝固回収することにより、従来にない優れた生産性が発揮され、かつこの方法により得られたグラフト共重合体を含有する樹脂組成物が優れた熱安定性、物性および顔料着色性を示すことを見出し、本発明に到達した。

【0013】すなわち、本発明は、（a）ポリオルガノシロキサンおよび（b）アルキル（メタ）アクリレートゴムとからなる複合ゴムに、（c）芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれた少なくとも一種の単量体をグラフト重合したグラフト共重合体ラテックスを製造し、次いでこれを塩析回収するグラフト共重合体（A）の製造方法において、複合ゴムの製造開始の後グラフト共重合体ラテックスを塩析回収する前までの間に、スルホン酸塩もしくは硫酸塩乳化剤（1）およびカルボン酸塩乳化剤（2）を添加すること、および塩析にカルシウム塩水溶液を用いることを特徴とするグラフト共重合体の製造方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のグラフト共重合体（A）の製造方法に用いるポリオルガノシロキサン（a）は、特に限定されるものではないが、ビニル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサンであることが好ましい。ビニル重合性官能基含有シロキサン単位0.3～3モル%およびジメチルシロキサン単位97～99.7モル%からなり、かつ3個以上のシロキサン結合を有するケイ素原子がポリジメチルシロキサン中の全ケイ素原子に対し1モル%以下であることがより好ましい。

【0015】ポリオルガノシロキサン（a）中のビニル重合性官能基含有シロキサン単位が0.3モル%未満では、アルキル（メタ）アクリレートゴム（b）との複合化が不十分となりやすく、グラフト共重合体を含む樹脂組成物成形品の表面におけるポリオルガノシロキサンのブリードアウトに由来する外観不良が発生しやすい。また、ポリオルガノシロキサン中のビニル重合性官能基含有シロキサン単位が3モル%を超えるかあるいは3個以上のシロキサン結合を有するケイ素原子がポリオルガノシロキサン中の全ケイ素原子に対し1モル%を超える場合には、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性が低くなりやすい。

【0016】さらにグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性と成形外観の両方を考慮すると、ポリオルガノシロキサン（a）中のビニル重合性官能基含有シロキサン単位は0.5～2モル%であることが好ましく、0.5～1モル%であることがより好ましい。

【0017】本発明の製造方法における複合ゴム中のポリオルガノシロキサン（a）の量は1～20重量%であることが好ましい。1重量%未満ではポリオルガノシロキサン量が少ないため耐衝撃性が低くなりやすく、20重量%を超えるとグラフト共重合体（A）を含む樹脂組成物成形品の顔料着色性が低下する傾向を示す。また、グラフト共重合体（A）を含む樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性の両方を考慮すると、複合ゴム中のポリオルガノシロキサンの量は好ましくは6～20重量%、より好ましくは10～20重量%である。

【0018】ポリオルガノシロキサン（a）の製法としては、ジメチルシロキサン化合物とビニル重合性官能基含有シロキサンからなる混合物またはさらに必要に応じてシロキサン系架橋剤を含む混合物を乳化剤と水によって乳化させたラテックスを、高速回転によるせん断力で微粒子化するホモミキサーや、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザー等を使用して微粒子化した後、酸触媒を用いて高温下で重合させ、次いでアルカリ性物質により酸を中和する方法が挙げられる。重合に用いる酸触媒の添加方法としては、シロキサン混合物、乳化剤および水とともに浸合する方法と、シロキサン混合物が微粒子化したラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法等があるが、ポリオルガノシロキ

サンの粒子径の制御のしやすさを考慮するとシロキサン混合物が微粒子化したラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法が好ましい。

【0019】ポリオルガノシロキサン粒子の大きさは特に限定されないが、グラフト共重合体(A)を含む樹脂組成物の顔料着色性を考慮すると、重量平均粒子径が0.2 μm 以下が好ましく、より好ましくは0.1 μm 以下である。

【0020】また、ポリオルガノシロキサン(a)の製造に用いるジメチルシロキサン化合物としては、3員環以上の環状ジメチルシロキサンが挙げられ、3~6員環のものが好ましい。具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等が挙げられるが、これらは単独でまたは二種以上混合して用いられる。

【0021】また、ビニル重合性官能基含有シロキサンとしては、ビニル重合性官能基を含有しかつジメチルシロキサン化合物とシロキサン結合を介して結合し得るものであり、ジメチルシロキサン化合物との反応性を考慮するとビニル重合性官能基を含有する各種アルコキシシラン化合物が好ましい。具体的には、 β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシランおよび δ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等のメタクリロイルオキシシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等のビニルシロキサン、p-ビニルフェニルジメトキシメチルシランさらに γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシロキサンが挙げられる。これらビニル重合性官能基含有シロキサンは、単独でまたは二種以上の混合物として用いることができる。

【0022】シロキサン系架橋剤としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等が用いられる。

【0023】また、ポリオルガノシロキサン(a)の製造の際に用いる乳化剤としては、アニオン系乳化剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムなどの中から選ばれた乳化剤が使用される。特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸系の乳化剤が好ましい。これらの乳化剤は、シロキサン混合物100重量

部に対して0.05~5重量部程度の範囲で使用される。使用量が少ないと分散状態が不安定となり微小な粒子径の乳化状態を保てなくなる。また、使用量が多いとこの乳化剤に起因する樹脂組成物成形品の着色が甚だしくなり不都合である。

【0024】シロキサン混合物、乳化剤、水および/または酸触媒を混合する方法は、高速撹拌による混合、ホモジナイザーなどの高压乳化装置による混合などがあるが、ホモジナイザーを使用した方法は、ポリオルガノシロキサンラテックスの粒子径の分布が小さくなるので好ましい方法である。

【0025】ポリオルガノシロキサン(a)の重合に用いる酸触媒としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸類および硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸類が挙げられる。これらの酸触媒は単独でまたは二種以上を組み合わせて用いられる。また、これらの中では、ポリオルガノシロキサンラテックスの安定化作用にも優れている点で脂肪族置換ベンゼンスルホン酸が好ましく、n-ドデシルベンゼンスルホン酸が特に好ましい。また、n-ドデシルベンゼンスルホン酸と硫酸などの鉱酸とを併用すると、ポリオルガノシロキサンラテックスの乳化剤成分に起因する樹脂組成物の着色を低減させることができる。

【0026】ポリオルガノシロキサン(a)の重合温度は、50℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましい。また、ポリオルガノシロキサン(a)の重合時間は、酸触媒をシロキサン混合物、乳化剤および水とともに混合、微粒子化させて重合する場合は2時間以上、より好ましくは5時間以上であり、酸触媒の水溶液中にシロキサン混合物が微粒子化したラテックスを低下する方法では、ラテックスの滴下終了後1時間程度保持することが好ましい。

【0027】重合の停止は、反応液を冷却、さらにラテックスを苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性物質で中和することによって行うことができる。

【0028】グラフト共重合体(A)を構成するアルキル(メタ)アクリレートゴム(b)は、アルキル(メタ)アクリレートと多官能性アルキル(メタ)アクリレートとの重合物であり、複合ゴムはポリオルガノシロキサン(a)ラテックスにアルキル(メタ)アクリレートとおおよそ多官能アルキル(メタ)アクリレートからなるアルキル(メタ)アクリレート成分を含浸させた後重合させることによって製造することができる。アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-

ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、特にn-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0029】多官能性アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばアリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。また、多官能性アルキル(メタ)アクリレートの使用量は、アルキル(メタ)アクリレート成分中0.1~20重量%、好ましくは0.2~5重量%、より好ましくは0.2~1重量%である。アルキル(メタ)アクリレートや多官能性アルキル(メタ)アクリレートは単独でまたは二種以上併用して用いられる。

【0030】本発明に用いるポリオルガノシロキサン

(a)とアルキル(メタ)アクリレートゴム(b)からなる複合ゴムは、ポリオルガノシロキサン成分のラテックス中へ上記アルキル(メタ)アクリレート成分を添加し、通常のラジカル重合開始剤を作用させて重合することによって調製できる。アルキル(メタ)アクリレートを添加する方法としては、ポリオルガノシロキサン成分のラテックスと一括で混合する方法とポリオルガノシロキサン成分のラテックス中に一定速度で滴下する方法がある。なお、得られるグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性を考慮するとポリオルガノシロキサン成分のラテックスを一括で混合する方法が好ましい。また、重合に用いるラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中では、レドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸にナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0031】本発明の方法によるグラフト共重合体

(A)中において、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体がグラフト重合されてなるグラフト成分(c)の量は特に限定されるものではないが、好ましくは50~80重量%、より好ましくは50~70重量%、より好ましくは50~60重量%である。50重量%未満ではグラフト共重合体を含む樹脂組成物成形品の顔料着色性が低下する傾向を示し、また、80重量%を超えるとゴム量が低くなるため耐衝撃性が低くなりやすい。

【0032】上記芳香族アルケニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、メタクリル酸エステルとしては例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等であり、アクリル酸エステル

としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等が挙げられ、シアン化ビニル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。このうち、後述する熱可塑性樹脂(B)との相溶性を考慮するとスチレンおよびアクリロニトリルの混合物が好ましい。

【0033】グラフト重合は、複合ゴム((a)+(b))のラテックスに芳香族アルケニル化合物、メタ

クリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれた少なくとも一種の単量体を加え、ラジカル重合法により一段であるいは多段で行うことができるが、得られるグラフト共重合体(A)を含む樹脂組成物の耐衝撃性および顔料着色性を考慮すると二段以上で重合を行うことが好ましい。また、重合に用いるラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中では、レドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸にナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0034】また、グラフト重合において用いる単量体中にはグラフトポリマーの分子量やグラフト率を調製するための各種連鎖移動剤を添加することができる。

【0035】また、上記のように調製されるグラフト共重合体(A)の粒子径は特に限定されるものではないが、得られるグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性の両方を考慮すると、数平均粒子径が0.10~0.5 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.10~0.30 μ m、より好ましくは0.10~0.15 μ mである。

【0036】本発明のグラフト共重合体の製造方法は、複合ゴムの製造の開始の後、グラフト共重合体ラテックスの塩析回収を実施する前までの段階において、乳化剤を追加添加する必要がある。

【0037】乳化剤を追加添加せず、ポリオルガノシロキサン(a)ラテックス中に含まれていた乳化剤のみで重合した場合は、重合ラテックスのせん断力に対する安定性が低く、重合時の攪拌によるせん断力、重合後のラテックスの移送のためのポンプによるせん断力等により、容易にラテックスが崩壊し、重合カレットあるいはポンプの閉塞等を招き好ましくない。

【0038】一般に、重合ラテックスのせん断力に対する安定性は、ホモミキサー等の攪拌混合装置を用いてラテックスにせん断力を与え、ラテックスが崩壊し、攪拌による流動が停止するまでの時間によって判断され、工業的に通常用いられている移送ポンプあるいは重合中の攪拌によるせん断力を考慮すると、ホモミキサーを用いた上記の方法で測定した流動停止までの時間(以下流動停止時間という)の好ましい範囲は3分以上、より好ましくは5分以上である。この方法で測定した流動停止時

間が1分以下の場合は、重合ラテックスのせん断力に対する安定性が不足するため、工業的に通常用いられている移送ポンプあるいは重合中の攪拌によるせん断力により、容易にラテックスが崩壊し、重合カレットあるいはポンプの閉塞等を招く。

【0039】本発明のグラフト共重合体の製造法においては、上記追加添加する乳化剤として、スルホン酸塩もしくは硫酸塩乳化剤(1)とカルボン酸塩乳化剤(2)を併用する。スルホン酸塩もしくは硫酸塩乳化剤(1)のみを追加添加した場合には、重合ラテックスのせん断力に対する安定性が不足し、また凝固後の水分率が高くなる。これを改良するためには乳化剤の使用量を増やす必要があるが、乳化剤の使用量を増やすとラテックスの凝固回収性およびグラフト共重合体を含む樹脂組成物の熱安定性を損なわれる。一方、カルボン酸塩乳化剤

(2)のみを追加添加した場合には、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の熱安定性が損なわれる。

【0040】塩乳化剤(1)として用いるものとしては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物等のスルホン酸塩乳化剤、およびラウリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートおよびポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート等の硫酸塩乳化剤が挙げられ、これらの一種または2種以上を用いることができる。このうちグラフト共重合体を含む樹脂組成物の熱安定性を考慮すると、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートが好ましい。

【0041】一方、カルボン酸塩乳化剤(2)としては、牛脂系脂肪酸石鹸、ヤシ油系脂肪酸石鹸、ロジン酸石鹸、ステアリン酸塩およびオレイン酸塩等の各種精製脂肪酸石鹸、アルケニルコハク酸ジカリウム塩およびN-ラウロイルサルコシンナトリウム等のN-アシルサルコシン塩等が挙げられ、このうち重合ラテックスのせん断力に対する安定性と凝固後の水分率を考慮するとアルケニルコハク酸ジカリウム塩が好ましい。

【0042】乳化剤(1)および(2)は重合ラテックスのせん断力に対する安定性を配慮して必要量使用される。乳化剤(1)の使用量の好ましい範囲は重合ラテックス中の固形分に対し、0.01~5重量部、より好ましくは0.1~1.0重量部である。また乳化剤(2)の使用量の好ましい範囲は重合ラテックス中の固形分に対し、0.01~5重量部、より好ましくは0.1~1.0重量部である。

【0043】乳化剤(1)および(2)の添加の方法は、ポリオルガノシロキサン(a)にアルキル(メタ)アクリレートを含浸させ重合する前での添加、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エ

ステルまたはシアン化ビニル化合物から選ばれた少なくとも一種の単量体をグラフト重合する前での添加、グラフト重合が完了するまでの間の添加、およびグラフト重合が完了して塩析する前の段階での添加のいずれの時期にも添加することができる。また、乳化剤(1)および(2)の添加の順序は特に限定されるものではない。

【0044】本発明のグラフト共重合体の製造方法においては、グラフト重合を行った後この重合ラテックスをカルシウム水溶液中に投入し、塩析させることでグラフト共重合体を回収する。用いるカルシウム塩としては、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硝酸カルシウムおよび臭化カルシウム等の水溶性のカルシウム塩が挙げられ、このうち凝固性および経済性を考慮すると塩化カルシウムおよび酢酸カルシウムが好ましい。用いるカルシウム塩の量は特に限定されるものではないが、少な過ぎる場合には凝固回収が不能となり、また多過ぎる場合には凝固回収したグラフト共重合体中に残存するカルシウム元素の量が増え、このグラフト共重合体を含む樹脂組成物の熱安定性が低下する傾向を示す。

【0045】このグラフト共重合体中に残存するカルシウム元素の量は、凝固回収した重合体を水洗することによっても低減させることができる。グラフト共重合体を含む樹脂組成物の熱安定性を考慮すると、残存するカルシウム元素の好ましい量は5000ppm以下、より好ましくは1000ppm以下、特に好ましくは500ppm以下である。

【0046】マグネシウム塩やアルミニウム塩のようなカルシウム塩以外の塩を凝析剤として用いると、得られたグラフト共重合体を他の熱可塑性樹脂と混合して、樹脂組成物として使用する場合に、成形物の耐衝撃性が低く、また熱安定性に劣ったものとなってしまう。

【0047】本発明のグラフト共重合体の製造方法においては、上記のようにして凝固させたグラフト共重合体を水中より分離回収し、次いで乾燥処理により重合体中の水分の除去を行う。乾燥処理に要するエネルギー量の観点からは、凝固回収後乾燥前のグラフト共重合体中の水分量は少ないほど好ましい。通常工業的に用いられる流動乾燥装置あるいは気流乾燥装置を利用する場合、装置の乾燥能力および処理時間を考慮すると、凝固回収後乾燥前のグラフト共重合体中の水分率の好ましい範囲は、吸湿した重合体に対し50重量%以下であり、より好ましくは40重量%以下である。

【0048】本発明の製造法で製造したグラフト共重合体(A)は、熱可塑性樹脂(B)と混合した樹脂組成物として種々の用途に用いることができる。

【0049】グラフト共重合体(A)と混合する熱可塑性樹脂(B)は特に限定されるものではないが、本発明の製造法で製造したグラフト共重合体の特徴を顕著に発現する熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート樹脂またはポリカーボネート樹脂と他の熱可塑性樹脂との混合

物が挙げられる。

【0050】ポリカーボネート樹脂としては、公知の方法で製造されるものが用いられる。すなわち、①単官能性芳香族あるいは脂肪族ヒドロキシ化合物から得られる炭酸のジエステルとジヒドロキシ化合物とのエステル交換反応、②ジヒドロキシ化合物とそれ自身あるいは他のジヒドロキシ化合物のビスアルキル、またはビスアリルカーボネートとのエステル交換反応、③酸素結合剤の存在下でジヒドロキシ化合物とホスゲンの反応、④酸素結合剤の存在下でジヒドロキシ化合物とジヒドロキシ化合物のビスクロロ炭酸エステルとの反応による製造法等が挙げられる。代表的には、ビスフェノールAを酸素結合剤および溶剤の存在下で塩化カルボニルと反応させる製造法がある。

【0051】ポリカーボネート樹脂との混合物に用いられる他の熱可塑性樹脂としては、アクリロニトリルースチレン共重合体、N-フェニルマレイミド-アクリロニトリルースチレン共重合体、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、ACS樹脂、ポリメタクリル酸メチル、メチルメタクリレートスチレン共重合体、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエーテル系エラストマー、スチレン系エラストマー、アクリル系エラストマー、ポリプロピレン、ポリエチレン、オレフィン系エラストマー等が挙げられ、これらの一種または二種以上の混合物として用いることができる。

【0052】また、グラフト共重合体(A)と熱可塑性樹脂(B)の配合比は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂の特性を有効にさせるためには、グラフト共重合体(A)が0.01~80重量%、熱可塑性樹脂(B)が20~99.9重量%、より好ましくはグラフト共重合体(A)が1~50重量%、熱可塑性樹脂(B)が50~99重量%、特に好ましくはグラフト共重合体(A)が1~30重量%、熱可塑性樹脂(B)が70~99重量%である。

【0053】本発明のグラフト共重合体(A)と熱可塑性樹脂(B)よりなる樹脂組成物は、通常の公知の混練機械によって押し出し成形することにより製造することができる。このような成形機としては押出機、射出成形機、ブロー成形機、カレンダー成形機およびインフレーション成形機等が挙げられる。

【0054】さらに、グラフト共重合体(A)を含む樹脂組成物には、必要に応じて染料、顔料、安定剤、補強剤、充填材、難燃剤等を配合することができる。

【0055】本発明に係るグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂の用途としては、特に限定されるものではないが、例えばポリカーボネート樹脂を含む場合は、自動車外装部品、自動車内装部品、各種OA機器のハウジング、OA機器のシャーシー部品、家電機器のハウジン

グ、食器用途、表示部品および各種建材部材等が挙げられる。

【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。なお、参考例、実施例および比較例において『部』および『%』は特に断らない限り『重量部』および『重量%』を意味する。

1) ラテックス中のポリオルガノシロキサン重量平均粒子径およびラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、大塚電子(株)社製DLS-700型を用いた動的光散乱法により求めた。

2) セン断力に対する重合ラテックスの安定性は、ビーカー中に入れた重合ラテックス300gを50℃に保ち、これをホモミキサー(特殊理化学工業(株)社製T.K. AUTOホモミキサー)で10000回転毎秒の条件で攪拌し、この攪拌によるせん断力によってラテックスが崩壊し、固形分析出によって流動が停止するまでの時間を測定することによって行った。

3) 凝固後乾燥前の重合体中の水分率の測定は、遠心脱水処理したグラフト共重合体を85℃で乾燥した際の乾燥前重量と乾燥後重量を測定し、以下の式で算出した。
水分率(%) = (乾燥前重量 - 乾燥後重量) / 乾燥前重量 × 100

4) グラフト共重合体中のカルシウム元素濃度は、所定量のグラフトポリマーを600℃で灰化し、これを用いた塩酸水溶液からの原子吸光分析によりカルシウムを定量することによって行った。

5) アイゾット衝撃強度の測定は、ASTMD258に準拠した方法により行った。

6) 表面硬度(ロックウエル硬度)の測定は、ASTMD785に準拠した方法により行った。

7) 顔料着色性は東芝機械(株)製射出成形機IS-100ENを用いてシリンダー温度250℃で成形した100mm×100mm×3mm黒着色板を用いてJIS Z8729に準拠した色相測定によって評価した。

8) 成形外観評価はこの成形板表面の成形くもりおよびシルバー発生の有無の目視観察および光沢度の測定により行った。

9) 射出成形時の滞留安定性は、260℃のシリンダー温度に設定した射出成形機を用いて、100mm×100mm×3mmの形状の成形品を1サイクル60秒の条件で20ショット成形した後、樹脂がシリンダー内に残った状態で15分間成形を中断し、さらに成形を開始してから2ショット目の成形品の成形外観の目視観察および光沢度測定により行った。

【0057】参考例1 ポリオルガノシロキサン(L-1) ラテックスの製造

オクタメチルシクロテトラシロキサン98部、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン2部を混合してシロキサン系混合物100部を得た。これに

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.67部を溶解した蒸留水300部を添加し、ホモミキサーにて10000回転/分で2分間攪拌した後、ホモジナイザーに300kg/cm²の圧力で1回通し、安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。

【0058】一方、試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、ドデシルベンゼンスルホン酸10部と蒸留水90部とを注入し、10%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。この水溶液を85℃に加熱した状態で、予備混合オルガノシロキサンラテックスを4時間に亘って滴下し、滴下終了後1時間温度を維持し、冷却した。次いでこの反応物を苛性ソーダ水溶液で中和した。

【0059】このようにして得られたラテックスを170℃で30分間乾燥して固形分を求めたところ、17.7%であった。また、ラテックス中のポリオルガノシロキサンの重量平均粒子径は0.05μmであった。

【0060】参考例2 ポリオルガノシロキサン(L-2)ラテックスの製造

オクタメチルトトラシクロシロキサン97.5部、γ-メタクリルオキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部およびエチルオルソシリケート2部を混合してシロキサン系混合物100部を得た。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.67部およびドデシルベンゼンスルホン酸1部を溶解した蒸留水200部を添加し、ホモミキサーにて10000回転/分で2分間攪拌した後、ホモジナイザーに300kg/cm²の圧力で1回通し、安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液を冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器内に移し、攪拌混合しながら85℃で5時間加熱した後30℃で放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスをpH7に中和した。

【0061】このようにして得られたラテックスを170℃で30分間乾燥して固形分を求めたところ、29.0%であった。また、ラテックス中のポリオルガノシロキサンの平均粒子径は0.21μmであった。

【0062】実施例1 グラフト共重合体(S-1)の製造および樹脂組成物の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、参考例1で製造したポリオルガノシロキサンラテックス(L-1)56.5部、エマールNC-35(ポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテルサルフェート;花王(株)製)0.2部を採取し、蒸留水148.5部を添加混合した後、ブチルアクリレート40部、アリルメタクリレート0.3部、1,3-ブチレンジリコールジメタクリレート0.1部およびキュメンヒドロパーオキシサイト0.18部の混合物を添加した。

【0063】この反応器に窒素気流を通じることによ

て、雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温した。内部の液温が60℃となった時点で、硫酸第一鉄0.0001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.0003部およびロンガリット0.24部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、ラジカル重合を開始した。アクリレート成分の重合により、液温は78℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重合を完結させポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとの複合ゴムのラテックスを得た。

【0064】反応器内部の液温が70℃に低下した後、ロンガリット0.4部を蒸留水10部に溶解した水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル7.5部、スチレン22.5部およびキュメンヒドロパーオキシサイト0.14部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を1時間保持した後、硫酸第一鉄0.0002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.0006部、ロンガリット0.23部およびエマールNC-350.2部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル5.0部、スチレン15.0部およびキュメンヒドロパーオキシサイト0.10部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を1時間保持した後冷却した後、ラテムルASK(アルケニルコハク酸ジカリウム塩;花王(株)製)を0.3部添加し、ポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとからなる複合ゴムに、アクリロニトリル、スチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体(S-1)の重合ラテックスを得た。動的光散乱法より求めたラテックス中のグラフト共重合体の平均粒子径は、0.12μmであった。また、この重合ラテックスのせん断力に対する安定性は、ホモミキサー試験で5分と良好であった。

【0065】次いで酢酸カルシウムを1%の割合で溶解した水溶液150部を60℃に加熱し攪拌した。この中へグラフト共重合体のラテックス100部を徐々に滴下し凝固した。次いで析出物を分離し、洗浄した後、遠心器(国産遠心器(株)製;H-130E)を用いて1800回転毎秒の条件で2分間脱水処理した。得られた粉体状のグラフト共重合体の水分率は、35重量%であった。

【0066】次いで、85℃で24時間乾燥し、グラフト共重合体(S-1)を得た。このグラフト共重合体(S-1)中のカルシウム濃度は、300ppmであった。

【0067】次いで、このグラフト共重合体20部、ポリカーボネート樹脂(三菱エンジニアリングプラスチック社製、ユーピロンS2000F)50部およびSAN樹脂(旭化成(株)社製、スライラックAS709)30部を混合し、さらに着色剤としてカーボンブラック(CB-960、三菱化学(株)製)を0.8部添加した後、ヘンシエルミキサーを用いて十分混合した。これ

ら混合物をバレル温度260℃に設定した二軸押出機で賦形し、ペレットを作製した。得られたペレットをシリンダ温度250℃、金型温度80℃に設定した射出成形機によって試験片を成形した。この試験片によりアイゾット衝撃強度、ロックウェル硬度を評価した。

【0068】また、このペレットを用いて100×100×3mmの形状の平板を射出成形し、顔料着色性、成形外観評価および射出成形時の滞留安定性評価を行った。結果を表1に示した。

【0069】実施例2 グラフト共重合体(S-2)の製造および樹脂組成物の製造

実施例1のグラフト共重合体(S-1)の製造手順において、用いるポリオルガノシロキサンラテックスをL-2に、またその仕込量を34.5部に変更し、さらに反応器に仕込む蒸留水の量を170.5部に変更する以外は同様の方法でグラフト共重合体(S-2)の重合ラテックスを得た。動的光散乱法より求めたラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、0.29μmであった。また、この重合ラテックスのせん断力に対する安定性は、ホモキサー試験で5分と良好であった。

【0070】次いで実施例1と同様の方法で凝固および脱水処理を行った。得られた粉体状のグラフト共重合体の水分率は、33%であった。85℃で24時間乾燥し、グラフト共重合体(S-2)を得た。このグラフト共重合体(S-2)中のカルシウム濃度は、300ppmであった。

【0071】実施例1と同様の方法で、グラフト共重合体(S-2)、ポリカーボネート樹脂およびSAN樹脂よりなる樹脂組成物ペレットを製造し、このペレットについて実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示した。

【0072】比較例1 グラフト共重合体(T-1)の製造および樹脂組成物の製造

複合ゴムの製造時およびグラフト重合開始時にエマルNC-35を添加しなかったこと並びにグラフト重合中にラテムルASKを添加しなかったことを除き、実施例1と全く同様にしてグラフト共重合体(T-1)の重合ラテックスを得た。動的光散乱法より求めたラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、0.15μmであった。この重合ラテックスのせん断力に対する安定性は、ホモキサー試験で1分と非常に低いものであった。

【0073】次いで実施例1と同様の方法で凝固および脱水処理を行った。得られた粉体状のグラフト共重合体の水分率は38%であった。85℃で24時間乾燥し、グラフト共重合体(T-1)を得た。このグラフト共重合体(T-1)中のカルシウム濃度は250ppmであった。

【0074】実施例1と同様の方法で、グラフト共重合体(T-1)、ポリカーボネート樹脂およびSAN樹脂

よりなる樹脂組成物ペレットを製造し、このペレットについて実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示した。

【0075】比較例2 グラフト共重合体(T-2)の製造および樹脂組成物の製造

グラフト重合中に添加するラテムルASKをエマルNC-35に変更したことを除き実施例1と全く同様にしてグラフト共重合体(T-2)の重合ラテックスを得た。動的光散乱法より求めたラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、0.12μmであった。また、この重合ラテックスのせん断力に対する安定性は、ホモキサー試験で5分と良好であった。

【0076】得られた粉体状のグラフト共重合体の水分率は、50%と非常に高い値を示した。85℃で24時間乾燥し、グラフト共重合体(T-2)を得た。このグラフト共重合体(T-2)中のカルシウム濃度は、250ppmであった。

【0077】実施例1と同様の方法で、グラフト共重合体(T-2)、ポリカーボネート樹脂およびSAN樹脂よりなる樹脂組成物ペレットを製造し、このペレットについて実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示した。

【0078】比較例3 グラフト共重合体(T-3)の製造および樹脂組成物の製造

複合ゴムの製造時およびグラフト重合開始時に添加したエマルNC-35の代わりにラテムルASKに変更して添加したことを除き実施例1と全く同様にしてグラフト共重合体(T-3)の重合ラテックスを得た。動的光散乱法より求めたラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、0.12μmであった。また、この重合ラテックスのせん断力に対する安定性は、ホモキサー試験で5分と良好であった。

【0079】得られた粉体状のグラフト共重合体の水分率は、30%であった。85℃で24時間乾燥し、グラフト共重合体(T-3)を得た。このグラフト共重合体(T-3)中のカルシウム濃度は1500ppmであった。

【0080】実施例1と同様の方法で、グラフト共重合体(T-3)、ポリカーボネート樹脂およびSAN樹脂よりなる樹脂組成物ペレットを製造し、このペレットについて実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示した。

【0081】比較例4 グラフト共重合体(T-4)の製造および樹脂組成物の製造

実施例1のグラフト共重合体の製造手順において、用いる凝固剤を酢酸カルシウムから硫酸アルミニウムに変更した以外は同様の方法でグラフト重合体(T-4)を得た。得られた粉体状のグラフト共重合体の水分率は30重量%であった。

【0082】また、実施例1と同様の方法で、グラフト

共重合体(T-4)、ポリカーボネート樹脂およびS A
N樹脂よりなる樹脂組成物ペレットを製造し、このペレ
ットについて実施例1と同様の評価を実施した。結果を*

*表1に示した。

【0083】

【表1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| グラフト共重合体 (A) | S-1 | S-2 | T-1 | T-2 | T-3 | T-4 |
| 平均粒子径 (μm) | 0.12 | 0.29 | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.12 |
| ラテックス安定性 (分) | 5 | 5 | 1 | 5 | 5 | 5 |
| 水分率 (%) | 35 | 33 | 38 | 50 | 30 | 28 |
| 残存カルシウム量 (ppm) | 300 | 300 | 250 | 250 | 1500 | - |
| 樹脂組成物性能評価 | | | | | | |
| 12 衝撃強度 (1/4"厚み; /フチ付き) (kgcm/cm) | 80 | 80 | 80 | 80 | 50 | 40 |
| ロックウェル硬度 (Rスケール) | 113 | 114 | 114 | 113 | 113 | 113 |
| 顔料着色性 (L*) | 11 | 16 | 11 | 11 | 13 | 14 |
| 成形外観 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | くもり発生 | シルバー発生 |
| 目視観察 | | | | | | |
| 光沢度 (%) | 97 | 97 | 98 | 96 | 60 | 50 |
| 目視観察 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | シルバー発生 | シルバー発生 |
| 滞留試験 | | | | | | |
| 光沢度 (%) | 92 | 93 | 93 | 92 | 50 | 45 |

【0084】以上の実施例および比較例より、次のことが明らかとなった。

1) 実施例1および2の方法でグラフト共重合体を製造する場合には、重合ラテックスの安定性は高く、また凝

固後乾燥前の水分率が35%および33%と低いことから、この方法によりグラフト共重合体を工業スケールで製造する際に、攪拌あるいは移送ポンプ等のせん断力によってラテックスが崩壊することなく安定した製造が可

能となり、さらに水分率が40%以下であることから、水分の乾燥処理において費やすエネルギーが少なくなる。

2) 実施例1および2の樹脂組成物は、高いアイゾット衝撃強度、良好な成形外観および良好な射出成形時の滞留安定性を示した。

3) 実施例1の樹脂組成物は、優れた顔料着色性を示した。

4) 比較例1の方法でグラフト共重合体を製造する場合には、重合ラテックスのホモミキサー法による安定性が1分と低く、このようにせん断力に対する安定性が乏しい重合ラテックスを工業スケールで製造する場合には重合中の攪拌あるいは移送ポンプ等のせん断力によってラテックスが容易に崩壊し、重合体成分が析出固化してしまうおそれがある。

5) 比較例2の方法でグラフト共重合体を製造する場合には、重合ラテックスの安定性は良好であるものの、凝固後乾燥前の水分率が50%と高く、乾燥処理に要する*

* エネルギーが多くなり、処理時間の延長あるいは乾燥設備の大型化等を招く。

6) 比較例3および4の方法でグラフト共重合体を製造する場合、重合ラテックスの安定性および凝固後乾燥前の水分率は良好であるが、この方法で製造したグラフト共重合体を含む樹脂組成物のアイゾット衝撃強度は低く、また射出成形板の成形外観および射出成形時の滞留安定性はともに不良であった。

【0085】

10 【発明の効果】本発明のグラフト共重合体の製造方法は、重合ラテックスのせん断力に対する安定性および凝固後乾燥前の水分率の低減に優れ、グラフト共重合体を極めて高い生産性で工業的スケールで製造できる。また、本発明の方法で製造したグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性、表面硬度、成形外観、顔料着色性のバランスに優れるとともに、射出成形時の熱安定性にも優れ、各種工業材料として有用である。